



Patent
Attorney's Docket No. 012777-039

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of)
Kenichi NAKAMURA et al.) Group Art Unit: 2871
Application No.: 09/671,634) Examiner: J. Dudek
Filed: September 28, 2000) Confirmation No.: 7050
For: ANTI-REFLECTION FILM,)
Polarizing Plate Comprising)
The Same, and Image Display)
Device Using the Anti-)
Reflection Film or the)
Polarizing Plate)

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign applications in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 11-275337; filed September 28, 1999,

Japanese Patent Application No. 11-277486; filed September 29, 1999,

Japanese Patent Application No. 11-280880; filed September 30, 1999.

In support of this claim, enclosed are certified copies of said prior foreign applications.

Said prior foreign applications referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copies is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

By:

Ellen Marcie Emas

Registration No. 32,131

Date: October 9, 2003

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

日本特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 9月28日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第275337号

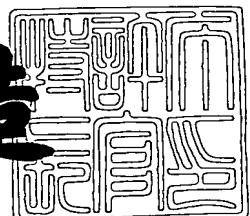
出願人
Applicant(s):

富士写真フィルム株式会社

2001年 1月19日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3113681

【書類名】 特許願
【整理番号】 P-33256
【提出日】 平成11年 9月28日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G02B 1/10
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
【氏名】 中村 謙一
【特許出願人】
【識別番号】 000005201
【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社
【代理人】
【識別番号】 100073874
【弁理士】
【氏名又は名称】 萩野 平
【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
【識別番号】 100066429
【弁理士】
【氏名又は名称】 深沢 敏男
【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
【識別番号】 100093573
【弁理士】
【氏名又は名称】 添田 全一
【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008763

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9723355

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 反射防止膜及びそれを用いた画像表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径1～200nmのコア／シェル構造を有する無機微粒子を5～65体積%、有機化合物から成るポリマーを35～95体積%含有し、屈折率が1.65～2.40である高屈折率層と屈折率が1.30～1.55である低屈折率層とが積層してなることを特徴とする反射防止膜。

【請求項2】 コア／シェル構造を有する無機微粒子が、該コアの主成分が二酸化チタン、該シェルの主成分が二酸化チタン以外の無機化合物であり、シェルがコアに対し2～50重量%であることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項3】 シェルを構成する該無機化合物が、アルミナ、シリカ、ジルコニアから選ばれる少なくとも1種を主成分とすることを特徴とする請求項1または2に記載の反射防止膜。

【請求項4】 シェルを構成する該無機化合物が、アルミナを主成分とすることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の反射防止膜。

【請求項5】 該高屈折率層の有機化合物から成るポリマーが、架橋しているアニオン性基を有するポリマーであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の反射防止膜。

【請求項6】 該高屈折率層のアニオン性基を有するポリマーが、リン酸基またはスルホン酸基をアニオン性基として有することを特徴とする請求項5に記載の反射防止膜。

【請求項7】 該高屈折率層のアニオン性基を有するポリマーが、さらにアミノ基またはアンモニウム基を有することを特徴とする請求項5または6に記載の反射防止膜。

【請求項8】 該高屈折率層が塗布により形成された層であり、アニオン性基を有するポリマーが層の塗布と同時または塗布後に、重合反応により形成されたポリマーであることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の反射防止膜。

。

【請求項9】 該低屈折率層が、0.5~200nmの平均粒径を有する無機微粒子を50~95重量%およびポリマーを5~50重量%含み、該無機微粒子間に空隙が形成されている層であることを特徴とする請求項1~8のいずれかに記載の反射防止膜。

【請求項10】 該低屈折率層の上に含フッ素化合物を含むオーバーコート層が積層されていることを特徴とする請求項1~9に記載の反射防止膜。

【請求項11】 該オーバーコート層の材料が低屈折率層の空隙を占有している割合が70体積%未満であることを特徴とする請求項10に記載の反射防止膜。

【請求項12】 該含フッ素化合物がフッ素ポリマーであり、該フッ素ポリマーがオーバーコート層の塗布と同時または塗布後に、重合反応により形成されたポリマーであることを特徴とする請求項10または11に記載の反射防止膜。

【請求項13】 画像表示面上に請求項1~12のいずれかに記載の反射防止膜を配置していることを特徴とする画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、主成分が二酸化チタンであるコアと主成分が二酸化チタン以外の無機化合物であるシェルを有する無機微粒子を含有する高屈折率層と低屈折率層を有する反射防止膜およびそれを用いた画像表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

反射防止膜は、液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）や陰極管表示装置（CRT）のような様々な画像表示装置に設けられている。眼鏡やカメラのレンズにも反射防止膜が設けられている。

反射防止膜としては、金属酸化物の透明薄膜を積層させた多層膜が従来から普通に用いられている。複数の透明薄膜を用いるのは、様々な波長の光の反射を防止するためである。金属酸化物の透明薄膜は、化学蒸着（CVD）法や物理蒸着

(PVD) 法、特に物理蒸着法の一種である真空蒸着法により形成されている。金属酸化物の透明薄膜は、反射防止膜として優れた光学的性質を有しているが、蒸着による形成方法は、生産性が低く大量生産に適していない。

蒸着法に代えて、無機微粒子の塗布により反射防止膜を形成する方法が提案されている。

【0003】

特公昭60-59250号公報は、微細な空隙と微粒子状無機物とを有する反射防止層を開示している。反射防止層は、塗布により形成される。微細な空隙は、層の塗布後に活性化ガス処理を行ない、ガスが層から離脱することによって形成される。

特開昭59-50401号公報は、支持体、高屈折率層および低屈折率層の順に積層した反射防止膜を開示している。同公報は、支持体と高屈折率層の間に中屈折率層を設けた反射防止膜も開示している。低屈折率層は、ポリマーまたは無機微粒子の塗布により形成されている。

特開平2-245702号公報は、二種類以上の超微粒子（例えば、MgF₂とSiO₂）を混在させて、膜厚方向にその混合比を変化させた反射防止膜を開示している。混合比を変化させることにより屈折率を変化させ、上記特開昭59-50401号公報に記載されている高屈折率層と低屈折率層を設けた反射防止膜と同様の光学的性質を得ている。超微粒子は、エチルシリケートの熱分解で生じたSiO₂により接着している。エチルシリケートの熱分解では、エチル部分の燃焼によって、二酸化炭素と水蒸気も発生する。同公報の第1図に示されているように、二酸化炭素と水蒸気が層から離脱することにより、超微粒子の間に空隙が生じている。

特開平5-13021号公報は、上記特開平2-245702号公報記載の反射防止膜に存在する超微粒子間の空隙をバインダーで充填することを開示している。特開平7-48527号公報は、多孔質シリカよりなる無機微粉末とバインダーとを含有する反射防止膜を開示している。

特開平8-110401号、同8-179123号の各公報には、プラスチック中に高屈折率の無機微粒子を導入することで、屈折率1.80以上の高屈折率

皮膜を形成し、反射防止膜に適用することが開示されている。

【0004】

無機微粒子の塗布により高屈折率層を形成する方法は、生産性が高く大量生産に適している。

無機微粒子を微細に分散し、その微細な分散状態を保ったまま高屈折率層を形成することで透明な高屈折率層が形成される。また、高い屈折率を有する無機微粒子をより多く高屈折率層に導入することで、より高い屈折率を有する高屈折率層が形成される。

高屈折率層に、着色がなく特に高い屈折率を有する二酸化チタン微粒子を導入することは非常に有効である。

一方、高屈折率層は画像表示装置の表示面やレンズの外側表面に配置される。そのため、高屈折率層には高い物理的強度（耐摩耗性など）と耐候性（耐光性、耐温熱性など）が要求される。二酸化チタン微粒子は、光触媒機能を有しているため粒子に接する有機化合物を分解し、物理的強度、透明性などを著しく悪化させる。更に、高屈折率層の屈折率の低下を起こす。このような現象は二酸化チタン微粒子が微細な分散状態を保っている高屈折率層において特に顕著に発生する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、大量生産に適した反射防止膜を提供することである。

また、本発明の目的は、屈折率が非常に高く透明な高屈折率層を有する反射防止膜を提供することでもある。

さらに、本発明の目的は、物理的強度（耐摩耗性など）と耐候性（耐光性、耐温熱性）に優れた高屈折率層を有する反射防止膜を提供することでもある。

さらにまた、本発明の目的は、適切な手段により反射が防止されている画像表示装置を提供することもある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、下記（1）から（11）の反射防止膜、および下記（12）

の画像表示装置において達成された。

- (1) 平均粒径1～200nmのコア／シェル構造を有する無機微粒子を5～65体積%、有機化合物から成るポリマーを35～95体積%含有し、屈折率が1.65～2.40である高屈折率層と屈折率が1.30～1.55である低屈折率層を有する反射防止膜において、該コアの主成分が二酸化チタン、該シェルの主成分が二酸化チタン以外の無機化合物であり、シェルがコアに対し2～50重量%であることを特徴とする反射防止膜。
- (2) コア／シェル構造を有する無機微粒子が、該コアの主成分が二酸化チタン、該シェルの主成分が二酸化チタン以外の無機化合物であり、シェルがコアに対し2～50重量%であることを特徴とする(1)に記載の反射防止膜。
- (3) シェルを構成する該無機化合物が、アルミナ、シリカ、ジルコニアから選ばれる少なくとも1種を主成分とすることを特徴とする(1)または(2)に記載の反射防止膜。
- (4) シェルを構成する該無機化合物が、アルミナを主成分とすることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の反射防止膜。
- (5) 該高屈折率層の有機化合物から成るポリマーが、架橋しているアニオン性基を有するポリマーであることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の反射防止膜。
- (6) 該高屈折率層のアニオン性基を有するポリマーが、リン酸基またはスルホン酸基をアニオン性基として有することを特徴とする(5)に記載の反射防止膜。
- (7) 該高屈折率層のアニオン性基を有するポリマーが、さらにアミノ基またはアンモニウム基を有することを特徴とする(5)または(6)に記載の反射防止膜。
- (8) 該高屈折率層が塗布により形成された層であり、アニオン性基を有するポリマーが層の塗布と同時または塗布後に、重合反応により形成されたポリマーであることを特徴とする(1)～(7)のいずれかに記載の反射防止膜。
- (9) 該低屈折率層が、0.5～200nmの平均粒径を有する無機微粒子を50～95重量%およびポリマーを5～50重量%含み、該無機微粒子間に空隙が

形成されている層であることを特徴とする(1)～(8)のいずれかに記載の反射防止膜。

(10) 該低屈折率層の上に含フッ素化合物を含むオーバーコート層が積層されていることを特徴とする(1)～(9)のいずれかに記載の反射防止膜。

(11) 該オーバーコート層の材料が低屈折率層の空隙を占有している割合が70体積%未満であることを特徴とする(10)に記載の反射防止膜。

(12) 該含フッ素化合物がフッ素ポリマーであり、該フッ素ポリマーがオーバーコート層の塗布と同時または塗布後に、重合反応により形成されたポリマーであることを特徴とする(10)または(11)のに記載の反射防止膜。

(13) 画像表示面上に(1)～(12)のいずれかに記載の反射防止膜を配置していることを特徴とする画像表示装置。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の反射防止膜の基本的な構成を図面を引用しながら説明する。

図1は、反射防止膜の主な層構成を示す断面模式図である。

図1の(a)に示す態様は、透明支持体(3)、ハードコート層(4)、高屈折率層(1)、そして低屈折率層(2)の順序の層構成を有する。透明支持体(3)と高屈折率層(1)と低屈折率層(2)は以下の関係を満足する屈折率を有する。

高屈折率層の屈折率>透明支持体の屈折率>低屈折率層の屈折率

なお、ガラスのような堅い物質の表面(CRTの画像表面や眼鏡やカメラのレンズ表面)に、反射防止膜を設ける場合は、透明支持体(3)、ハードコート層(4)なしで、高屈折率層(1)や低屈折率層(2)を直接、画像表示面あるいはレンズ表面に形成してもよい。

図1の(b)に示す態様は、透明支持体(3)、ハードコート層(4)、高屈折率層(1)、低屈折率層(2)、そしてオーバーコート層(6)の順序の層構成を有する。透明支持体(3)と高屈折率層(1)と低屈折率層(2)は以下の関係を満足する屈折率を有する。

高屈折率層の屈折率>透明支持体の屈折率>低屈折率層の屈折率

(b) のような層構成の反射防止膜は、特開昭59-50401号公報に記載されているように、高屈折率層が下記式(I)、低屈折率層が下記式(II)をそれぞれ満足することが好ましい。

【0008】

【数1】

$$(II) \quad \frac{n}{4} \lambda \times 0.7 < n_2 d_2 < \frac{n}{4} \lambda \times 1.3$$

【0009】

式中、mは正の整数（一般に1、2または3）であり、n1は高屈折率層の屈折率であり、そして、d1は高屈折率層の層厚（nm）である。

【0010】

【数2】

$$(II) \quad \frac{n}{4} \lambda \times 0.7 < n_2 d_2 < \frac{n}{4} \lambda \times 1.3$$

【0011】

式中、nは正の奇数（一般に1）であり、n2は低屈折率層の屈折率であり、そして、d2は低屈折率層の層厚（nm）である。

図1の(c)に示す態様は、透明支持体(3)、ハードコート層(4)、中屈折率層(5)、高屈折率層(1)、低屈折率層(2)、そしてオーバーコート層(6)の順序の層構成を有する。透明支持体(3)と中屈折率層(5)と高屈折率層(1)と低屈折率層(2)は以下の関係を満足する屈折率を有する。

高屈折率層の屈折率>中屈折率層の屈折率>

透明支持体の屈折率>低屈折率層の屈折率

(c) のような層構成の反射防止膜は、特開昭59-50401号公報に記載されているように、中屈折率層が下記式(III)、高屈折率層が下記式(IV)、低屈折率層が下記式(V)をそれぞれ満足することが好ましい。

【0012】

【数3】

$$(III) \quad \frac{h}{4} \lambda \times 0.7 < n_3 d_3 < \frac{h}{4} \lambda \times 1.3$$

【0013】

式中、hは正の整数（一般に1、2または3）であり、n3は中屈折率層の屈折率であり、そして、d3は中屈折率層の層厚（nm）である。

【0014】

【数4】

$$(IV) \quad \frac{j}{4} \lambda \times 0.7 < n_4 d_4 < \frac{j}{4} \lambda \times 1.3$$

【0015】

式中、jは正の整数（一般に1、2または3）であり、n4は高屈折率層の屈折率であり、そして、d4は高屈折率層の層厚（nm）である。

【0016】

【数5】

$$(V) \quad \frac{k}{4} \lambda \times 0.7 < n_5 d_5 < \frac{k}{4} \lambda \times 1.3$$

【0017】

式中、kは正の奇数（一般に1）であり、n5は低屈折率層の屈折率であり、そして、d5は低屈折率層の層厚（nm）である。

【0018】

【高屈折率層および中屈折率層の無機微粒子】

高屈折率層、及び中屈折率層は本発明のコア／シェル構造を有する無機微粒子を含有させて作製することが好ましい。

図2(a)、(b)は、高屈折率層、及び中屈折率層に用いる無機微粒子の好ましい形態の断面図である。図2(a)はコア(7)の周りにシェル(8)が形

成されている。図2 (b) はコア (7) の周りにシェル (8) が形成され、シェル (8) の周りにさらにシェル (9) が形成されている。

シェルは、図2 (a) に示すようにコア (7) の周りに1層形成させてもよいが、耐候性（耐光性、耐温熱性）をさらに向上させるために複数層（図2 (b) では2層）形成させてもよい。コア (7) は、シェルにより完全に被覆されていることが好ましい。

コア (7) は二酸化チタン（例、ルチル、ルチル／アナターゼの混晶、アナターゼ、アモルファス構造）を主成分とする。ルチル構造が好ましい。シェル (8) 、およびシェル (9) は二酸化チタン以外の無機化合物を主成分とする。主成分とは構成する成分の中で最も含有量（重量%）が多い成分を意味する。

シェル (8) 、およびシェル (9) は、二酸化チタン以外の無機化合物から形成される。金属の酸化物または硫化物から形成することが好ましい。例えば、二酸化珪素（シリカ）、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化錫、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化鉄、硫化亜鉛などを主成分とした無機化合物が用いられる。二酸化珪素（シリカ）、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛が好ましく、特に酸化アルミニウム（アルミナ）、二酸化ケイ素（シリカ）が好ましい。また、これらの混合物でもよい。

他の元素の例には、Ti、Zr、Sn、Sb、Cu、Fe、Mn、Pb、Cd、As、Cr、Hg、Zn、Al、Mg、Si、P および S が含まれる。

コア (7) に対するシェル (8) 、およびシェル (9) の被覆量は、平均の被覆量で2乃至50重量%である。好ましくは3乃至40重量%、特に好ましくは4乃至25重量%である。

コア (7) の周りにシェル (8) を形成させる手法としては、まずコア (7) となる二酸化チタン微粒子を形成させ、その後シェル (8) をコア (7) の周りに形成させる手法が最も好ましい。

コア (7) となる二酸化チタンは一般に塩素法、または硫酸法で作製される。例えば、酸化チタン－物性と応用（清野学著、第2章）に記載されている。

また、シェル (8) をコア (7) の周りに形成させる手法が特許、文献に例示

されている。例えば、シェルとして酸化アルミニウム（アルミナ）を形成させる手法が英国特許1,134,249号に記載されている。シェルとして低密度で多孔質な二酸化珪素（シリカ）を形成させる手法が米国特許3,410,708号、FATIPEC Congr.X I V (p.697(1978); H.Weber)、高密度で緻密な二酸化珪素（シリカ）を形成させる手法が特公昭58-47061号公報、米国特許2,885,366号、同3,437,502号に記載されている。このほか、シェルとして酸化ジルコニウムを形成させる手法が米国特許3,383,231号、英国特許2,629,953号に、酸化錫を形成させる手法が英国特許1,365,999号、酸化アンチモンを形成させる手法がオランダ148,354号に記載されている。

高屈折率層、及び中屈折率層に用いる無機微粒子として市販されているものも好ましく用いることができる。

無機微粒子の屈折率は1.80乃至2.60であることが好ましく、1.90乃至2.50であることがさらに好ましい。

無機微粒子の一次粒子の重量平均径は、1乃至150nmであることが好ましく、1乃至100nmであることがさらに好ましく、1乃至80nmであることが最も好ましい。

高屈折率層、及び中屈折率層に含まれる場合、分散した無機微粒子の重量平均径は、1乃至200nmである。好ましくは5乃至150nm、更に好ましくは10乃至100nm、特に好ましくは10乃至80nmである。

無機微粒子の平均粒径は、光散乱法や電子顕微鏡写真により測定できる。

無機微粒子の比表面積は、10乃至400m²/gであることが好ましく、20乃至200m²/gであることがさらに好ましく、30乃至150m²/gであることが最も好ましい。

無機微粒子の形状は、米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状あるいは不定形状であることが好ましい。

無機微粒子は、有機化合物により表面処理してもよい。表面処理に用いる有機化合物の例には、ポリオール、アルカノールアミン、ステアリン酸、シランカップリング剤およびチタネートカップリング剤が含まれる。シランカップリング剤が最も好ましい。二種類以上の表面処理を組み合わせて実施してもよい。

二種類以上の無機微粒子を高屈折率層、及び中屈折率層で併用してもよい。

高屈折率層、及び中屈折率層の無機微粒子の割合は、5乃至65体積%である。10乃至60体積%であることが好ましく、20乃至55体積%であることがさらに好ましい。

無機微粒子は、分散物の状態で高屈折率層、及び中屈折率層の形成に使用する。高屈折率層の無機微粒子の分散媒体は、沸点が60乃至170℃の液体を用いることが好ましい。分散媒体の例には、水、アルコール（例、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン）エステル（例、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル）、脂肪族炭化水素（例、ヘキサン、シクロヘキサン）、ハロゲン化炭化水素（例、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素）、芳香族炭化水素（例、ベンゼン、トルエン、キシレン）、アミド（例、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、n-メチルピロリドン）、エーテル（例、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラハイドロフラン）、エーテルアルコール（例、1-メトキシ-2-プロパノール）が含まれる。トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンおよびブタノールが特に好ましい。

無機微粒子は、分散機を用いて媒体中に分散できる。分散機の例には、サンドグラインダーミル（例、ピン付きビーズミル）、高速インペラーミル、ペップルミル、ローラーミル、アトライターおよびコロイドミルが含まれる。サンドグラインダーミルおよび高速インペラーミルが特に好ましい。また、予備分散処理を実施してもよい。予備分散処理に用いる分散機の例には、ボールミル、三本ローラミル、ニーダーおよびエクストルーダーが含まれる。

[高屈折率層および中屈折率層の有機化合物からなるポリマー]

高屈折率層及び中屈折率層に使用される有機化合物からなるポリマーは、架橋しているアニオン性基を有するポリマーをバインダーとして用いることが好ましい。

架橋しているアニオン性基を有するポリマーは、アニオン性基を有するポリマ

ーの主鎖が架橋している構造を有する。アニオン性基は、無機微粒子の分散状態を維持する機能を有する。架橋構造は、ポリマーに皮膜形成能を付与して皮膜を強化する機能を有する。

ポリマーの主鎖の例には、ポリオレフィン（飽和炭化水素）、ポリエーテル、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミン、ポリアミドおよびメラミン樹脂が含まれる。ポリオレフィン主鎖、ポリエーテル主鎖およびポリウレア主鎖が好ましく、ポリオレフィン主鎖およびポリエーテル主鎖がさらに好ましく、ポリオレフィン主鎖が最も好ましい。

ポリオレフィン主鎖は、飽和炭化水素からなる。ポリオレフィン主鎖は、例えば、不飽和重合性基の付加重合反応により得られる。ポリエーテル主鎖は、エーテル結合（-O-）によって繰り返し単位が結合している。ポリエーテル主鎖は、例えば、エポキシ基の開環重合反応により得られる。ポリウレア主鎖は、ウレア結合（-NH-CO-NH-）によって、繰り返し単位が結合している。ポリウレア主鎖は、例えば、イソシアネート基とアミノ基との縮重合反応により得られる。ポリウレタン主鎖は、ウレタン結合（-NH-CO-O-）によって、繰り返し単位が結合している。ポリウレタン主鎖は、例えば、イソシアネート基と水酸基（N-メチロール基を含む）との縮重合反応により得られる。ポリエステル主鎖は、エステル結合（-CO-O-）によって、繰り返し単位が結合している。ポリエステル主鎖は、例えば、カルボキシル基（酸ハライド基を含む）と水酸基（N-メチロール基を含む）との縮重合反応により得られる。ポリアミン主鎖は、イミノ結合（-NH-）によって、繰り返し単位が結合している。ポリアミン主鎖は、例えば、エチレンイミン基の開環重合反応により得られる。ポリアミド主鎖は、アミド結合（-NH-CO-）によって、繰り返し単位が結合している。ポリアミド主鎖は、例えば、イソシアネート基とカルボキシル基（酸ハライド基を含む）との反応により得られる。メラミン樹脂主鎖は、例えば、トリアジン基（例、メラミン）とアルデヒド（例、ホルムアルデヒド）との縮重合反応により得られる。なお、メラミン樹脂は、主鎖そのものが架橋構造を有する。

【0019】

アニオン性基は、ポリマーの主鎖に直接結合させるか、あるいは連結基を介し

て主鎖に結合させる。アニオン性基は、連結基を介して側鎖として、主鎖に結合させることが好ましい。

アニオン性基の例には、カルボン酸基（カルボキシル）、スルホン酸基（スルホ）およびリン酸基（ホスホノ）が含まれる。スルホン酸基およびリン酸基が好ましい。アニオン性基は、塩の状態であってもよい。アニオン性基と塩を形成するカチオンは、アルカリ金属イオンであることが好ましい。また、アニオン性基のプロトンは、解離していてもよい。アニオン性基とポリマーの主鎖とを結合する連結基は、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、アルキレン基、アリーレン基、およびこれらの組み合わせから選ばれる二価の基であることが好ましい。

架橋構造は、二以上の主鎖を化学的に結合（好ましくは共有結合）する。架橋構造は、三以上の主鎖を共有結合することが好ましい。架橋構造は、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、窒素原子、リン原子、脂肪族残基、芳香族残基およびこれらの組み合わせから選ばれる二価以上の基からなることが好ましい。

ポリマーは、アニオン性基を有する繰り返し単位と、架橋構造を有する繰り返し単位とを有するコポリマーであることが好ましい。コポリマー中のアニオン性基を有する繰り返し単位の割合は、2乃至96重量%であることが好ましく、4乃至94重量%であることがさらに好ましく、6乃至92重量%であることが最も好ましい。繰り返し単位は、二以上のアニオン性基を有していてもよい。

コポリマー中の架橋構造を有する繰り返し単位の割合は、4乃至98重量%であることが好ましく、6乃至96重量%であることがさらに好ましく、8乃至94重量%であることが最も好ましい。

【0020】

ポリマーの繰り返し単位は、アニオン性基と架橋構造の双方を有していてよい。

ポリマーには、その他の繰り返し単位（アニオン性基も架橋構造もない繰り返し単位）が含まれていてもよい。その他の繰り返し単位としては、アミノ基または四級アンモニウム基を有する繰り返し単位およびベンゼン環を有する繰り返し単位が好ましい。アミノ基または四級アンモニウム基は、アニオン性基と同様に、無機微粒子の分散状態を維持する機能を有する。

ベンゼン環は、高屈折率層の屈折率を高くする機能を有する。なお、アミノ基、四級アンモニウム基およびベンゼン環は、アニオン性基を有する繰り返し単位あるいは架橋構造を有する繰り返し単位に含まれていても、同様の効果が得られる。

アミノ基または四級アンモニウム基を有する繰り返し単位では、アミノ基または四級アンモニウム基は、ポリマーの主鎖に直接結合させるか、あるいは連結基を介して主鎖に結合させる。アミノ基または四級アンモニウム基は、連結基を介して側鎖として、主鎖に結合させることが好ましい。アミノ基または四級アンモニウム基は、二級アミノ基、三級アミノ基または四級アンモニウム基であることが好ましく、三級アミノ基または四級アンモニウム基であることがさらに好ましい。二級アミノ基、三級アミノ基または四級アンモニウム基の窒素原子に結合する基は、アルキル基であることが好ましく、炭素原子数が1乃至12のアルキル基であることが好ましく、炭素原子数が1乃至6のアルキル基であることがさらに好ましい。四級アンモニウム基の対イオンは、ハライドイオンであることが好ましい。アミノ基または四級アンモニウム基とポリマーの主鎖とを結合する連結基は、-CO-、-NH-、-O-、アルキレン基、アリーレン基、およびこれらの組み合わせから選ばれる二価の基であることが好ましい。

ポリマーが、アミノ基または四級アンモニウム基を有する繰り返し単位を含む場合、その割合は、0.06乃至32重量%であることが好ましく、0.08乃至30重量%であることがさらに好ましく、0.1乃至28重量%であることが最も好ましい。

【0021】

ベンゼン環を有する繰り返し単位では、ベンゼン環は、ポリマーの主鎖に直接結合させるか、あるいは連結基を介して主鎖に結合させる。ベンゼン環は、連結基を介して側鎖として、主鎖に結合させすることが好ましい。ベンゼン環は、置換基（例、アルキル基、ヒドロキシ、ハロゲン原子）を有していてもよい。ベンゼン環とポリマーの主鎖とを結合する連結基は、-CO-、-O-、アルキレン基、アリーレン基、およびこれらの組み合わせから選ばれる二価の基であることが好ましい。

ポリマーが、ベンゼン環を有する繰り返し単位を含む場合、その割合は、2乃至98重量%であることが好ましく、4乃至96重量%であることがさらに好ましく、6乃至94重量%であることが最も好ましい。

架橋しているアニオン性基を有するポリマーは、高屈折率層、及び中屈折率層の塗布液（前述した無機微粒子の分散液）にモノマーとして添加し、層の塗布と同時または塗布後に、重合反応によって形成することが好ましい。アニオン性基を有するモノマーは、塗布液中で無機微粒子の分散剤として機能する。アニオン性基を有するモノマーの無機微粒子に対する使用量は、1乃至50重量%の範囲であることが好ましく、5乃至40重量%の範囲であることが好ましく、10乃至30重量%であることが最も好ましい。また、アミノ基または四級アンモニウム基を有するモノマーは、塗布液中で分散助剤として機能する。アミノ基または四級アンモニウム基を有するモノマーのアニオン性基を有するモノマーに対する使用量は、3乃至33重量%であることが好ましい。層の塗布と同時または塗布後に、重合反応によってポリマーを形成すれば、層の塗布前にこれらのモノマーを有效地に機能させることができる。

【0022】

アニオン性基を有するモノマー、およびアミノ基または四級アンモニウム基を有するモノマーは市販のモノマーを用いてもよい。

好ましく用いられる市販のアニオン性基を有するモノマーとしては、KAYAMAR PM-21、PM-2（日本化薬（株）製）、Antox MS-60、MS-2N、MS-NH4（日本乳化剤（株）製）、アロニックス M-5000、M-6000、M-8000シリーズ（東亞合成化学工業（株）製）、ビスコート#2000シリーズ（大阪有機化学工業（株）製）、ニューフロンティアGX-8289（第一工業製薬（株）製）、NKエステル CB-1、A-SA（新中村化学工業（株）製）、AR-100、MR-100、MR-200（第八化学工業（株）製）などがあげられる。

また、好ましく用いられる市販のアミノ基または四級アンモニウム基を有するモノマーとしてはDMAA（大阪有機化学工業（株）製）、DMAEA、DMA PAA（興人（株）製）、ブレンマーQA（日本油脂（株）製）、ニューフロンティアC-1615（第一工業製薬（株）製）などがあげられる。

ポリマーの重合反応は、光重合反応または熱重合反応を用いることができる。
光重合反応が好ましい。

重合反応および架橋反応に使用する熱重合開始剤の例には、無機過酸化物（例、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム）、アゾニトリル化合物（例、アゾビスシアノ吉草酸ナトリウム）、アゾアミジン化合物（例、2, 2' - アゾビス(2-メチルプロピオンアミド) 塩酸塩）、環状アゾアミジン化合物（例、2, 2' - アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル) プロパン] 塩酸塩）、アゾアミド化合物（例、2, 2' - アゾビス{2-メチル-N-[1, 1'-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル] プロピオンアミド）、アゾ化合物（例、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル）、ジメチル-2, 2' - アゾビス(2-メチルプロピオネート）、ジメチル-2, 2' - アゾビスイソブチレート）および有機過酸化物（例、ラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオクトエート）が含まれる。

【0023】

重合反応および架橋反応に使用する光重合開始剤の例には、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ホスフィンオキシド類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物類、2, 3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、フルオロアミン化合物類や芳香族スルホニウム類がある。アセトフェノン類の例には、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、1-ヒドロキシジメチルフェニルケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-4-メチルチオ-2-モルフォリノプロピオフェノンおよび2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノンが含まれる。ベンゾイン類の例には、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテルおよびベンゾインイソプロピルエーテルが含まれる。ベンゾフェノン類の例には、ベンゾフェノン、2, 4-ジクロロベンゾフェノン、4, 4-ジクロロベンゾフェノンおよびp-クロロベンゾフェノンが含まれる。ホスフィンオキシド類の例には、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキシドが含まれる。

【0024】

市販の重合開始剤を使用してもよい。重合開始剤に加えて、重合促進剤を使用してもよい。重合開始剤と重合促進剤の添加量は、モノマーの全量の0.2乃至10重量%の範囲であることが好ましい。

光重合反応によりポリマーを形成する場合、光源として低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高压水銀ランプ、ケミカルランプあるいはメタルハライドランプを用いることができる。照射効率が良好な高圧水銀ランプの使用が、最も好ましい。

塗布液（モノマーを含む無機微粒子の分散液）を加熱して、モノマー（またはオリゴマー）の重合を促進してもよい。また、塗布後の光重合反応の後に加熱して、形成されたポリマーの熱硬化反応を追加処理してもよい。

アニオン性基を有するポリマーは、架橋しているため分子量の規定は困難である。

高屈折率層中の架橋しているアニオン性基を有するポリマーの割合は、35乃至95体積%である。好ましくは40乃至90体積%、更に好ましくは45乃至80体積%である。

【0025】

[高屈折率層および中屈折率層]

図3は、高屈折率層(1)（又は中屈折率層）の断面模式図である。図3の高屈折率層(1)の上側に低屈折率層があり、下側に画像表示装置またはレンズがある。

図3に示すように、高屈折率層(1)は、空孔がなく、無機微粒子(11)の間にポリマー(12)が充填されている層である。高屈折率層(1)内では、平均粒径が1乃至200nmの無機微粒子(11)が（図3では3個）積み重なっている。そして、無機微粒子(11)の間に、有機化合物からなるポリマー(12)が充填されている。有機化合物からなるポリマー(12)は架橋しているアニオン性基を有するポリマーが好ましい。

高屈折率層の屈折率は、1.65乃至2.40であることが好ましい。屈折率は、1.70乃至2.20であることがさらに好ましい。

中屈折率層の屈折率は、1.65乃至1.85であることが好ましい。1.65乃至1.75であることがさらに好ましい。

屈折率は、アッペ屈折率計を用いる測定や、層表面からの光の分光反射率の測定から得られる分光反射率曲線の形状から求めることができる。

高屈折率層、及び中屈折率層の厚さは、5nm乃至200nmであることが好ましく、10nm乃至150nmであることがさらに好ましく、30nm乃至100nmであることが最も好ましい。

高屈折率層、及び中屈折率層のヘイズは、5%以下であることが好ましく、3%以下であることがさらに好ましく、1%以下であることが最も好ましい。

高屈折率層、及び中屈折率層の強度は、1kg荷重の鉛筆硬度でH以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

【0026】

[低屈折率層の無機微粒子]

無機微粒子の平均粒径は、0.5乃至200nmである。粒子径が増大すると前方散乱が増加し、200nmを越えると散乱光に色付きが生じる。平均粒径は、1乃至100nmであることが好ましく、3乃至70nmであることがさらに好ましく、5乃至40nmの範囲であることが最も好ましい。無機微粒子の粒径分布は、なるべく狭い（单分散）ほうが好ましい。

無機微粒子は、非晶質であることが好ましい。

無機微粒子は、金属の酸化物から形成することが好ましい。金属原子としては、Na、K、Mg、Ca、Ba、Al、Zn、Fe、Cu、Ti、Sn、In、W、Y、Sb、Mn、Ga、V、Nb、Ta、Ag、Si、B、Bi、Mo、Ce、Cd、Be、PbおよびNiが好ましく、Al、Sn、Fe、In、Ti、Zn、ZrおよびSiがさらに好ましい。特に、Siが好ましい。二種類の金属を含む無機化合物を用いてもよい。

例えば、二酸化珪素（シリカ）、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化錫、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、二酸化チタン（例、ルチル、ルチル／アナターゼの混晶、アナターゼ、アモルファス構造）、酸化インジウム、および酸化鉄などが

あげられる。

無機微粒子は、これらの金属酸化物を主成分とし、さらに他の元素を含むことができる。主成分とは、粒子を構成する成分の中で最も含有量（重量%）が多い成分を意味する。他の元素の例には、Ti、Zr、Sn、Sb、Cu、Fe、Mn、Pb、Cd、As、Cr、Hg、Zn、Al、Mg、Si、PおよびSが含まれる。無機微粒子は、非晶質であることが好ましい。特に好ましい無機微粒子はシリカである。

無機微粒子は、ゾルゲル法（特開昭53-112732号、特公昭57-9051号の各公報記載）または析出法（APPLIED OPTICS、27、3356頁（1988）記載）により、分散物として直接合成することができる。また、乾燥・沈澱法で得られた粉体を、機械的に粉碎して分散物を得ることもできる。市販の無機微粒子（例えば、二酸化ケイ素ゾル）を用いてもよい。

無機微粒子は、低屈折率層の形成のため、適当な媒体に分散した状態で使用することが好ましい。分散媒としては、水、アルコール（例、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、1-、又は2-ブタノール）およびケトン（例、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン）が好ましい。

無機微粒子の量は、低屈折率層の50乃至95重量%である。好ましくは50乃至90重量%、更に好ましくは60乃至90重量%、特に好ましくは70乃至90重量%である。

【0027】

[低屈折率層の無機粒子間の微細な空隙]

図4は、好ましい低屈折率層の断面模式図である。図4の反射防止膜の上側が表面であり、下側に画像表示装置またはレンズがある。

図4に示すように、低屈折率層（2）には無機微粒子（21）の粒子間に微細な空隙（23）が形成されている。低屈折率層（2）は、さらにポリマー（22）を5~50重量%の量で含む。ポリマー（22）は、無機微粒子（21）を接着しているが、粒子間の空隙（23）を充填していない。図4に示すように、粒子間の空隙（23）は、ポリマー（22）と無機微粒子（21）により閉じている（開口ではない）ことが好ましい。

低屈折率層の空隙率は、1～50体積%であり、好ましくは3～45体積%、更に好ましくは5～35体積%である。

空隙率を増加させると、低屈折率層の屈折率が低下する。本発明では、無機微粒子の粒径を調整することで、粒子間の微細な空隙の大きさも適度の（光を散乱させず、低屈折率層の強度に問題を生じない）値に容易に調節できる。これにより、低屈折率層は微視的には微細な空隙を含有する多孔質膜であるが、光学的あるいは巨視的には均一な膜にすることができる。

微細な空隙を形成することにより、低屈折率層の巨視的屈折率は、低屈折率層を構成する微粒子とポリマーとの屈折率の総和よりも低い値になる。層の屈折率は、層の構成要素の体積当たりの屈折率の和になる。微粒子とポリマーの屈折率は1よりも大きな値であるのに対して、空気の屈折率は1.00である。そのため、微細な空隙を形成することによって、屈折率が非常に低い低屈折率層を得ることができる。

粒子間の微細な空隙は、無機微粒子およびポリマーによって低屈折率層内で閉じていることが好ましい。閉じている空隙は、低屈折率層表面に開かれた開口と比較して、低屈折率表面の汚れが付着しにくい利点がある。

【0028】

[低屈折率層のポリマー]

図4に示す好ましい低屈折率層では、低屈折率層は、5乃至50重量%の量のポリマーを含む。ポリマーは、無機微粒子を接着し、粒子間の微細な空隙を含む低屈折率層の構造を維持する機能を有する。ポリマーの使用量は、空隙を充填することなく低屈折率層の強度を維持できるように調整する。ポリマーの量は、低屈折率層の全量の10乃至50重量%が好ましく、更に好ましくは10乃至40重量%、特に好ましくは10乃至30重量%である。

ポリマーで無機微粒子を接着するためには、(1)無機微粒子の表面処理剤にポリマーを結合させるか、あるいは(2)無機微粒子間のバインダーとして、ポリマーを使用することが好ましい。

(1)の表面処理剤に結合させるポリマーは、(2)のバインダーポリマーであることが好ましい。(2)のポリマーは、低屈折率層の塗布液にモノマーを添

加し、低屈折率層の塗布と同時または塗布後に、重合反応により形成することが好ましい。(1)と(2)を組み合わせて、実施することが好ましい。

(1) 表面処理および(2)バインダーについて、順次説明する。

【0029】

(1) 表面処理

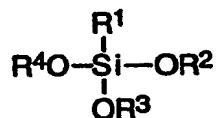
無機微粒子には、表面処理を実施して、ポリマーとの親和性を改善することが好ましい。表面処理は、プラズマ放電処理やコロナ放電処理のような物理的表面処理と、カップリング剤を使用する化学的表面処理に分類できる。化学的表面処理のみ、または物理的表面処理と化学的表面処理の組み合わせで実施することが好ましい。カップリング剤としては、オルガノアルコキシメタル化合物（例、チタンカップリング剤、シランカップリング剤）が好ましく用いられる。無機微粒子が二酸化ケイ素からなる場合は、シランカップリング剤による表面処理が特に有効に実施できる。

好ましいシランカップリング剤を、下記式(Ia)および(Ib)で示す。

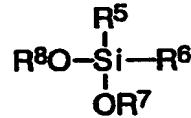
【0030】

【化1】

(Ia)



(Ib)



【0031】

式中、R¹、R⁵およびR⁶は、それぞれ独立に、炭素原子数が1乃至10のアルキル基、炭素原子数が6乃至10のアリール基、炭素原子数が2乃至10のアルケニル基、炭素原子数が2乃至10のアルキニル基または炭素原子数が7乃至10のアラルキル基であり、R²、R³、R⁴、R⁷およびR⁸は、それぞれ独立に、炭素原子数が1乃至6のアルキル基または炭素原子数が2乃至6のアシル基である。

式(Ia)および式(Ib)において、R¹、R⁵およびR⁶は、アルキル基、アリール基、アルケニル基またはアラルキル基であることが好ましく、アルキル

基、アリール基またはアルケニル基であることがさらに好ましく、アルキル基またはアルケニル基であることが最も好ましい。アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基およびアラルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、グリシジル基、グリシジルオキシ基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシルオキシ基（例、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ）、メルカプト、アミノ、カルボキシル、シアノ、イソシアナトおよびアルケニルスルホニル基（例、ビニルスルホニル）が含まれる。

【0032】

式(Ia)および式(Ib)において、R²、R³、R⁴、R⁷およびR⁸は、アルキル基であることが好ましい。アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、アルコキシ基が含まれる。

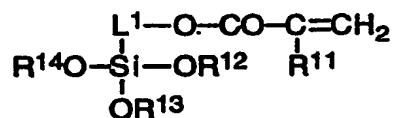
シランカップリング剤は、分子内に二重結合を有し、その二重結合の反応によりポリマーと結合させることが好ましい。二重結合は、式(Ia)と式(Ib)のR¹、R⁵またはR⁶の置換基中に存在していることが好ましい。

特に好ましいシランカップリング剤を、下記式(IIa)および(IIb)で示す。

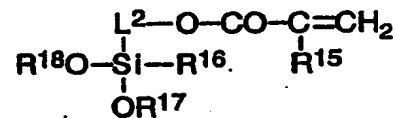
【0033】

【化2】

(IIa)



(IIb)



【0034】

式中、R¹¹およびR¹⁵は、それぞれ独立に、水素原子またはメチルであり、R¹⁶は、炭素原子数が1乃至10のアルキル基、炭素原子数が6乃至10のアリール基、炭素原子数が2乃至10のアルケニル基、炭素原子数が2乃至10のアルキニル基または炭素原子数が7乃至10のアラルキル基であり、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁷およびR¹⁸は、それぞれ独立に、炭素原子数が1乃至6のアルキル基または炭素原子数が2乃至6のアシル基であり、L¹およびL²は二価の連結基であ

る。

式 (II b) において、R¹⁶は、式 (I a) および式 (I b) のR¹、R⁵ およびR⁶ と同様の定義を有する。

式 (II a) 式 (II b) において、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁷ およびR¹⁸は、式 (I a) および式 (I b) のR²、R³、R⁴、R⁷ およびR⁸と同様の定義を有する。

式 (II a) 式 (II b) において、L¹ およびL²は、アルキレン基であることが好ましく、炭素原子数が1乃至10のアルキレン基であることがさらに好ましく、炭素原子数が1乃至6のアルキレン基であることが最も好ましい。

【0035】

式 (I a) で示されるシランカップリング剤の例には、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリアセトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -（ β -グリシジルオキシエトキシ）プロピルトリメトキシシラン、 β -（3, 4-エポシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 β -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシランおよび β -シアノエチルトリエトキシシランが含まれる。

分子内に二重結合を有するビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシ

ラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシエトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランおよび γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランが好ましく、式(IIa)で示される γ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランおよび γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランが特に好ましい。

【0036】

式(Ib)で示されるシランカップリング剤の例には、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルフェニルジエトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシランおよびメチルビニルジエトキシシランが含まれる。

【0037】

分子内に二重結合を有する γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシランが好ましく、式(IIb)で示される γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシランおよび γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランが特に好ましい。

【0038】

二種類以上のカップリング剤を併用してもよい。

式(Ia)および式(Ib)で示されるシランカップリング剤に加えて、他のシランカップリングを用いてもよい。他のシランカップリング剤には、オルトケイ酸のアルキルエステル(例、オルトケイ酸メチル、オルトケイ酸エチル、オルトケイ酸n-プロピル、オルトケイ酸i-プロピル、オルトケイ酸n-ブチル、オルトケイ酸sec-ブチル、オルトケイ酸t-ブチル)およびその加水分解物が含まれる。

カップリング剤による表面処理は、無機微粒子の分散物に、カップリング剤を加え、室温から60℃までの温度で、数時間から10日間分散物を放置することにより実施できる。表面処理反応を促進するため、無機酸(例、硫酸、塩酸、硝酸、クロム酸、次亜塩素酸、ホウ酸、オルトケイ酸、リン酸、炭酸)、有機酸(例、酢酸、ポリアクリル酸、ベンゼンスルホン酸、フェノール、ポリグルタミン酸)、またはこれらの塩(例、金属塩、アンモニウム塩)を分散物に添加してもよい。また、加熱処理してもよい。

【0039】

(2) バインダー

バインダーポリマーは、飽和炭化水素またはポリエーテルを主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーであることがさらに好ましい。バインダーポリマーは架橋していることが好ましい。飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーは、エチレン性不飽和モノマーの重合反応により得ることが好ましい。架橋しているバインダーポリマーを得るためにには、二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーを用いることが好ましい。

【0040】

二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの例には、多価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル(例、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサンジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)

アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1, 2, 3-シクロヘキサンテトラメタクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート、ビニルベンゼンおよびその誘導体（例、1, 4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1, 4-ジビニルシクロヘキサン））、ビニルスルホン（例、ジビニルスルホン）、アクリルアミド（例、メチレンビスアクリルアミド）およびメタクリルアミドが含まれる。

ポリエーテルを主鎖として有するポリマーは、多官能エポシキ化合物の開環重合反応により合成することが好ましい。

二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりまたはそれに加えて、架橋性基の反応により、架橋構造をバインダーポリマーに導入してもよい。架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタンも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。

【0041】

また、本発明において架橋基とは、上記化合物に限らず上記官能基が分解した結果反応性を示すものであってもよい。

バインダーポリマーは、低屈折率層の塗布液にモノマーを添加し、低屈折率層の塗布と同時または塗布後に重合反応（必要ならばさらに架橋反応）により形成することが好ましい。重合反応のため、重合開始剤を使用することが好ましい。例えば、前述した熱重合開始剤、及び光重合開始剤が挙げられる。

低屈折率層の塗布液に、少量のポリマー（例、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース、ニトロセルロース、ポリエステル、アルキド樹脂）を添加してもよい。

【0042】

[低屈折率層]

低屈折率層は、上記の無機微粒子およびポリマーを含み、粒子間に微細な空隙を有する層であることが好ましい。

低屈折率層の屈折率は、1.30乃至1.55であることが好ましく、1.35乃至1.50であることがさらに好ましい。

低屈折率層の膜厚は、30nm乃至200nmであることが好ましく、50nm乃至150nmであることがさらに好ましく、60nm乃至120nmであることが最も好ましい。

低屈折率層のヘイズは、5%以下であることが好ましく、3%以下であることがさらに好ましく、1%以下であることが最も好ましい。

低屈折率層の強度は、1kg荷重の鉛筆硬度でH以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

【0043】

[透明支持体]

反射防止膜をCRT画像表示面やレンズ表面に直接設ける場合を除き、反射防止膜は透明支持体を有することが好ましい。

透明支持体としては、プラスチックフィルムを用いることが好ましい。プラスチックフィルムの材料の例には、セルロースエステル（例、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、プロピオニルセルロース、ブチリルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロース）、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル（例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート）、ポリスチレン（例、シンジオタクチックポリスチレン）、ポリオレфин（例、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルベンテン）、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリメチルメタクリレートおよびポリエーテルケトンが含まれる。トリアセチルセルロース、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレートおよびポリエチ

レンナフタレートが好ましい。透明支持体の光透過率は、80%以上であることが好ましく、86%以上であることがさらに好ましい。透明支持体のヘイズは、2.0%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがさらに好ましい。透明支持体の屈折率は、1.4乃至1.7であることが好ましい。

[ハードコート層]

透明支持体に耐傷性を付与するために、ハードコート層を支持体表面に設けることが好ましい。

ハードコート層は、架橋しているポリマーを含むことが好ましい。架橋しているポリマーを含むハードコート層は、多官能モノマーと重合開始剤を含む塗布液を透明支持体上に塗布し、多官能モノマーを重合させることにより形成できる。多官能モノマーは、多価アルコールとアクリル酸またはメタクリル酸とのエステルであることが好ましい。多価アルコールの例には、エチレングリコール、1,4-シクロヘキサノール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ジペンタエリスリトール、1,2,4-シクロヘキサノール、ポリウレタンポリオールおよびポリエステルポリオールが含まれる。トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールおよびポリウレタンポリオールが好ましい。二種類以上の多官能モノマーを併用してもよい。

多官能モノマーの重合反応には、光重合開始剤を用いることが好ましい。光重合開始剤の例には、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーのベンゾイルベンゾエート、 α -アミロキシムエステル、テトラメチルチラムモノサルファイトおよびチオキサントン類が含まれる。光重合開始剤に加えて、光増感剤を用いてもよい。光増感剤の例には、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン、ミヒラーのケトンおよびチオキサントンが含まれる。

【0044】

光重合開始剤は、多官能モノマー100重量部に対して、0.1乃至1.5重量部の範囲で使用することが好ましく、1乃至10重量部の範囲で使用することがさらに好ましい。

光重合反応は、ハードコート層の塗布および乾燥後、紫外線照射により実施す

ることが好ましい。

ハードコート層には、充填剤を添加することが好ましい。充填剤はハードコート層の硬度を高くし、多官能モノマーの硬化収縮を抑える機能がある。充填剤としては、無機微粒子または有機微粒子を用いることが好ましい。無機微粒子の例には、二酸化ケイ素粒子、二酸化チタン粒子、酸化アルミニウム粒子、酸化錫粒子、炭酸カルシウム粒子、硫酸バリウム粒子、タルク、カオリンおよび硫酸カルシウム粒子が含まれる。有機微粒子の例には、メタクリル酸-メチルアクリレートコポリマー、シリコン樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、アクリル酸-ステレンコポリマー、ベンゾグアナミン樹脂、メラミン樹脂、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミドおよびポリフッ化エチレンが含まれる。

充填剤として使用する微粒子の平均粒子径は、0.01乃至2 μm であることが好ましく、0.02乃至0.5 μm であることがさらに好ましい。

ハードコート層またはその塗布液には、さらに、着色剤（顔料、染料）、消泡剤、増粘剤、レベリング剤、難燃剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤や改質用樹脂を添加してもよい。

ハードコート層の厚さは、1乃至15 μm であることが好ましい。

【0045】

[オーバーコート層]

図5は、本発明の好ましい態様における低屈折率層(2)とオーバーコート層(6)の断面模式図である。低屈折率層(2)には、無機微粒子(21)およびポリマー(22)がふくまれ、粒子間に空隙(23)が形成されている。

図5(a)のオーバーコート層(6)は、含フッ素化合物の微粒子(61)を含む。含フッ素化合物の微粒子(61)により、低屈折率層(2)の空隙(23)の開口が塞がれるため、オーバーコート層(6)形成後も、低屈折率層(2)の空隙(23)が維持されている。

図5(b)のオーバーコート層(6)は、低屈折率層(2)の空隙をすべて埋めてしまわない程度にオーバーコート層の素材の塗布量が調整されている。そのため、オーバーコート層(6)の形成後も、低屈折率層(2)の空隙(23)が維持されている。

図5(c)は本発明の最も好ましい態様における低屈折率層とオーバーコート層の断面模式図である。オーバーコート層(6)は重量平均分子量2万以上の含フッ素ポリマーからなり、低屈折率層の表面の凹凸は覆うが、低屈折率層内部の空隙(23)には侵入しない。従って、オーバーコート層(6)の形成後も、低屈折率層(2)の空隙(23)が維持される。この態様の場合、オーバーコート層(6)の塗布量を低屈折率層(2)の空隙(23)の容積以上に塗布しても空隙が維持される。そのため、図5(c)に示す態様では、オーバーコート層(6)が連続層として、低屈折率層(2)の表面を覆っている。

オーバーコート層は、含フッ素化合物を含む塗布液を、低屈折率層の上に塗布して形成する。本発明では、オーバーコート層の材料が低屈折率層の空隙を占有している割合を70体積%未満とする。オーバーコート層の材料が低屈折率層の空隙を占有している割合は、50体積%未満であることが好ましく、40体積%未満であることがより好ましく、30体積%未満であることがさらに好ましく、20体積%未満であることが最も好ましい。

オーバーコート層に用いる含フッ素化合物は、フッ素原子を35乃至80重量%の範囲で含むことが好ましく、45乃至75重量%の範囲で含むことがさらに好ましい。

含フッ素化合物としては、含フッ素界面活性剤、含フッ素ポリマー、含フッ素エーテルや含フッ素シラン化合物が好ましく用いられる。

【0046】

含フッ素界面活性剤の親水性部分は、アニオン性、カチオン性、ノニオン性および両性のいずれでもよい。含フッ素界面活性剤では、疎水性部分を構成する炭化水素の水素原子の一部または全部がフッ素原子により置換されている。

含フッ素ポリマーは、フッ素原子を含むエチレン性不飽和モノマーの重合反応により合成することが好ましい。フッ素原子を含むエチレン性不飽和モノマーの例には、フルオロオレフィン（例、フルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロー-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール）、フッ素化ビニルエーテルおよびフッ素置換アルコールとアクリル酸またはメタクリル酸とのエステルが含まれる。フッ素

原子を含む繰り返し単位とフッ素原子を含まない繰り返し単位からなるコポリマーを、含フッ素ポリマーとして用いてもよい。フッ素原子を含まない繰り返し単位は、フッ素原子を含まないエチレン性不飽和モノマーの重合反応により得ることが好ましい。フッ素原子を含まないエチレン性不飽和モノマーの例には、オレフィン（例、エチレン、プロピレン、イソプレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン）、アクリル酸エステル（例、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル）、メタクリル酸エステル（例、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリート）、スチレンおよびその誘導体（例、スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン）、ビニルエーテル（例、メチルビニルエーテル）、ビニルエステル（例、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル）、アクリルアミド（例、N-tertブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド）、メタクリルアミドおよびアクリロニトリルが含まれる。

【0047】

含フッ素エーテルは、一般に潤滑剤として使用されている化合物である。含フッ素エーテルの例には、パーカルオロポリエーテルが含まれる。

含フッ素シラン化合物の例には、パーカルオロアルキル基を含むシラン化合物（例、（ヘプタデカフルオロー-1, 2, 2, 2-テトラデシル）トリエトキシシラン）が含まれる。

オーバーコート層には、含フッ素ポリマーを用いることが特に好ましい。含フッ素ポリマーは、さらに架橋性基を有することが好ましい。架橋性基は、含フッ素ポリマーに側鎖として導入する。架橋性基は、光（好ましくは紫外線）の照射、電子ビーム（EB）照射あるいは加熱により反応して含フッ素ポリマーを架橋させる官能基であることが好ましい。架橋性基の例には、アクリロイル、メタクリロイル、イソシアナート、エポキシ、アジリジン、オキサゾリン、アルデヒド、カルボニル、ヒドラジン、カルボキシル、メチロールおよび活性メチレン基が含まれる。架橋性フッ素ポリマーとして、市販品を用いてもよい。

含フッ素ポリマーの架橋反応（光照射、電子ビーム照射や加熱）は、オーバーコート層の塗布と同時、または塗布後に実施することが好ましい。

含フッ素化合物を微粒子として使用する場合は、微粒子の粒径を5乃至60nmとすることが好ましい。10乃至40nmであることがさらに好ましく、15乃至35nmであることが最も好ましい。

オーバーコート層の塗布量は、オーバーコート層の材料がオーバーコート層の形成前の低屈折率層の空隙を占有する割合が70体積未満に調整することが好ましい。更に好ましくは60体積%未満、特に好ましくは50体積%未満である。

オーバーコート層の膜厚は1乃至50nmであることが好ましく、更に好ましくは3乃至25nmで、特に好ましくは5乃至20nmである。

【0048】

[反射防止膜]

反射防止膜の各層またはその塗布液には、前述した成分（無機微粒子、ポリマー、分散媒体、重合開始剤、重合促進剤）以外に、重合禁止剤、レベリング剤、増粘剤、着色防止剤、紫外線吸収剤、シランカップリング剤、帯電防止剤や接着付与剤を添加してもよい。

レベリング剤の例には、フッ素化アルキルエステル（例えば、住友3M（株）のFC-430、FC-431）およびポリシロキサン（例えば、General Electric（株）のSF1023、SF1054、SF1079、Dow Corning（株）のDC190、DC200、DC510、DC1248、BYK Chemie（株）のBYK300、BYK310、BYK320、BYK322、BYK330、BYK370）が含まれる。

反射防止膜の各層は、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法やエクストルージョンコート法（米国特許2681294号明細書記載）により、塗布により形成することができる。二層以上を同時に塗布してもよい。同時塗布の方法については、米国特許2761791号、同2941898号、同3508947号、同3526528号の各明細書および原崎勇次著、コーティング工学、253頁、朝倉書店(1973)に記載がある。

反射防止膜の反射率は低いほど好ましい。具体的には450乃至650nmの波長領域での平均反射率が2%以下であることが好ましく、1%以下であること

がさらに好ましく、0.7%以下であることが最も好ましい。反射防止膜のヘイズは、3%以下であることが好ましく、1%以下であることがさらに好ましく、0.5%以下であることが最も好ましい。反射防止膜の強度は、1kg荷重の鉛筆硬度で、H以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

反射防止膜には、以上述べた以外の層を設けてもよい。例えば、透明支持体の上には、ハードコート層に加えて、接着層、シールド層、滑り層や帯電防止層を設けてもよい。シールド層は電磁波や赤外線を遮蔽するために設けられる。

反射防止膜は、外光を散乱させるアンチグレア機能を有していてもよい。アンチグレア機能は、反射防止膜の表面に凹凸を形成することにより得られる。例えば、低屈折率層、高屈折率層、中屈折率層あるいはハードコート層に比較的大きな粒子（粒径：50nm乃至2μm）を少量（0.1乃至50重量%）添加してもよい。反射防止膜がアンチグレア機能を有する場合、反射防止膜のヘイズは、3乃至30%であることが好ましく、5乃至20%であることがさらに好ましく、7乃至20%であることが最も好ましい。

反射防止膜は、液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）や陰極管表示装置（CRT）のような画像表示装置に適用する。反射防止膜は、反射防止膜の透明支持体側を画像表示装置の画像表示面に接着する。

図6は反射防止膜を画像表示装置に適用する様々な態様を示す断面模式図である。図6(a)は、反射防止膜をPDP、ELD、CRTに適用する好ましい態様である。反射防止膜は、透明支持体(4)を粘着剤層(イ)を介して画像表示装置の画像表示面に接着する。

図6(b)、(c)及び(d)は、反射防止膜をLCDに適用する好ましい態様である。図6(b)では、反射防止膜は透明支持体(4)が粘着剤層(イ)を介して偏光板保護膜(ロ-1)に接着しており、もう一方の偏光板保護膜(ロ-2)を粘着剤層(イ)を介して画像表示装置の画像表示面に接着する。

図6(c)では、反射防止膜は透明支持体(4)が粘着剤層(イ)を介して偏光板(ハ)に接着しており、偏光板保護膜(ロ-2)を粘着剤層(イ)を介して画

像表示装置の画像表示面に接着する。

図6(d)では、反射防止膜は透明支持体(4)が直接偏光板(8)に接着しており、偏光板保護膜(ロ-2)側を粘着剤層(イ)を介して画像表示装置の画像表示面に接着する。

粘着剤層(イ)には、粒子、染料などの添加剤を添加してもよい。

【0049】

【実施例】

以下実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例1】

(ハードコート層用塗布液の調製)

市販のハードコート材料(デソライトZ7503、JSR(株)製)のメチルエチルケトン溶液(固形分濃度:72重量%、シリカ含有量:38重量%)62.5gに、メチルエチルケトン155.0gとシクロヘキサン220.0gを添加して攪拌した。孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過してハードコート層の塗布液を調製した。

【0050】

(二酸化チタン微粒子分散液の調製)

コア/シェル構造の二酸化チタン微粒子(TT0-55B、シェル材料:アルミナ(粒子全体の9重量%)、石原産業(株)製)30.0重量部、市販のアニオン性モノマー(PM-21、日本化薬(株)製)4.5重量部、市販のカチオン性モノマー(DMAEA、(株)興人)0.3重量部およびシクロヘキサン65.2重量部を、サンドグラインダーミルにより分散し、重量平均径53nmの二酸化チタン分散液を調製した。

【0051】

(中屈折率層用塗布液の調製)

上記の二酸化チタン分散液49.60gに、ジペンタエリスリトールヘキサーキリレート(DPHA、日本化薬(株)製)を18.08g、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)を0.920g、光増感剤(カヤキュア

-DETX、日本化薬(株)製を0.307g、メチルエチルケトンを230.0gおよびシクロヘキサンノンを500g添加して攪拌した。孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して中屈折率層用の塗布液を調製した。

【0052】

(高屈折率層用塗布液の調製)

上記の二酸化チタン分散液110.0gに、ジペンタエリスリトールヘキサーキリート(DPHA、日本化薬(株)製)を6.29g、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)を0.520g、光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)を0.173g、メチルエチルケトンを230.0gおよびシクロヘキサンノンを460.0g添加して攪拌した。孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して高屈折率層用の塗布液を調製した。

【0053】

(低屈折率層用塗布液の調製)

市販のシリカ微粒子のメタノール分散液(メタノールシリカゾル、濃度30重量%、日産化学(株)製)500gに、シランカップリング剤(KBM-503、信越化学工業(株)製)7.5gおよび0.1N塩酸5.0gを加え、室温で5時間攪拌した後、5日間室温で放置して、シランカップリング剤処理したシリカ微粒子のメタノール分散液を調製した。

シランカップリング剤処理したシリカ微粒子のメタノール分散液121.0gに、ジペンタエリスリトールヘキサーキリート(DPHA、日本化薬(株)製)を7.43g、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)を0.297g、光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)を0.149g、メチルイソブチルケトンを300g、2-ブタノールを300g添加して攪拌した。孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して低屈折率層用の塗布液を調製した。

【0054】

(オーバーコート層用塗布液の調製)

熱架橋性含フッ素ポリマー(TN-O2OC、固体分濃度6重量%、メチルイソブチルケトン溶液、JSR(株)製)50.0gに、メチルイソブチルケトン

を110.6g、シクロヘキサンを39.4g添加して攪拌した。孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過してオーバーコート層用の塗布液を調製した。

【0055】

(反射防止膜の作製)

80μmの厚さのトリアセチルセルロースフィルム(TAC-TD80U、富士写真フィルム(株)製)上に、上記のハードコート層用塗布液を、バーコーターを用いて塗布した。90℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ6μmのハードコート層を形成した。

ハードコート層の上に、上記の中屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。60℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、中屈折率層(屈折率1.70、膜厚70nm、TT0-55B、21体積%)を形成した。

中屈折率層の上に、上記の高屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。60℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、高屈折率層(屈折率1.95、膜厚50nm、TT0-55B、51体積%)を形成した。

高屈折率層の上に、上記の低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。60℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、低屈折率層(屈折率1.40、膜厚75nm)を形成した。

低屈折率層の上に、上記のオーバーコート層用塗布液をバーコーターを用いて固形分塗布量が35mg/m²になるように塗布した。120℃で10分加熱して、オーバーコート層を形成した。このようにして反射防止膜を作製した。

【0056】

(反射防止膜の評価)

作製した反射防止膜について、下記項目の評価を行った。結果を表1、表2に示す。

(1) 白化試験

サンシャインウェザーメーター(S-80、スガ試験機(株)製)を用いて、サンシャインカーボンアーク灯、相対湿度60%、90時間の条件で白化試験を行った。露光前後における反射防止膜の白化の程度を観察して、以下の3段階で

評価した。

A : 目視で白化が全く認められなかった

B : 目視で白化が少し認められた

C : 目視で白化が顕著に認められた

【0057】

(2) ヘイズの評価

ヘイズメーター (NHD-1001DP、日本電色工業(株)) で、前記露光前後のヘイズを評価した。

(3) 平均反射率の評価

分光光度計 (日本分光(株)製) を用いて、380~780nmの波長領域において、入射角5°における分光反射率を測定した。前記露光前後の450~650nmにおける平均反射率を求めた。

【0058】

(4) 鉛筆硬度の評価

前記露光前後の反射防止膜を温度25°C、相対湿度60%の条件で2時間調湿した後、JIS-S-6006が規定する試験用鉛筆を用いて、JIS-K-5400に規定される鉛筆硬度の評価方法に従い、1kg加重における鉛筆硬度を評価した。

(5) スチールウール擦り耐性の評価

前記露光前後の反射防止膜において、#0000のスチールウールに500g/cm²の荷重をかけ、50往復したときの傷の状態を観察して、以下の3段階で評価した。

A : 傷が全く付かない

B : 少し傷が付くが見えにくい

C : 顕著に傷が付く

【0059】

(6) 指紋拭き取り性の評価

前記露光前後の反射防止膜の表面に指紋を付着させて、それをクリーニングクロスで拭き取った時の状態を観察して、以下の3段階で評価した。

- A : 指紋が完全に拭き取れた
- B : 指紋の一部が拭き取れずに残った
- C : 指紋のほとんどが拭き取れずに残った

(7) マジック拭き取り性の評価

前記露光前後の反射防止膜の表面に油性マジック（ZEBRAマッキー、赤）を付着させて30分経時させ、それをクリーニングクロスで拭き取った時の状態を観察して、以下の3段階で評価した。

- A : マジックが完全に拭き取れた
- B : マジックの一部が拭き取れずに残った
- C : マジックのほとんどが拭き取れずに残った

【0060】

(8) 低屈折率層の空隙率の評価

低屈折率層に含有される素材から求まる屈折率と低屈折率層の分光反射率曲線から求まる屈折率の比較から空隙率を算出した。

(9) オーバーコート層材料の低屈折率層の空隙占有率の評価

オーバーコート層塗布前後の分光反射率曲線の形状から塗布前後の屈折率変動を見積もり、オーバーコート層材料の低屈折率層の空隙占有率を求めた。

【0061】

[比較例1]

(二酸化チタン微粒子分散液の調製)

コア／シェル構造でない二酸化チタン微粒子（TT0-55N、シェル材料；なし、石原産業（株）製）30.0重量部、市販のアニオン性モノマー（PM-21、日本化薬（株）製）4.5重量部、市販のカチオン性モノマー（DMAEA、（株）興人）0.3重量部およびシクロヘキサン65.2重量部を、サンドグラインダーミルにより分散し、重量平均径55nmの二酸化チタン分散液を調製した。

【0062】

(中屈折率層用塗布液の調製)

上記の二酸化チタン分散液45.14gに、ジペンタエリスリトールヘキサア

クリレート（D P H A、日本化薬（株）製）を18.74 g、光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）を0.941 g、光増感剤（カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）を0.314 g、メチルエチルケトンを230.0 gおよびシクロヘキサンノンを500 g添加して攪拌した。孔径0.4 μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して中屈折率層用の塗布液を調製した。

【0063】

(高屈折率層用塗布液の調製)

上記の二酸化チタン分散液100.2 gに、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（D P H A、日本化薬（株）製）を7.76 g、光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）を0.566 g、光増感剤（カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）を0.189 g、メチルエチルケトンを230.0 gおよびシクロヘキサンノンを460.0 g添加して攪拌した。孔径0.4 μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して高屈折率層用の塗布液を調製した。

【0064】

(反射防止膜の作製)

実施例1で作製したハードコート層の上に、上記の中屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。60℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、中屈折率層（屈折率1.70、膜厚70 nm、TT0-55N、19体積%）を形成した。

中屈折率層の上に、上記の高屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。60℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、高屈折率層（屈折率1.95、膜厚50 nm、TT0-55N、47体積%）を形成した。

高屈折率層の上に、実施例1で調製した低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。60℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、低屈折率層（屈折率1.40、膜厚75 nm）を形成した。

低屈折率層の上に、実施例1で調製したオーバーコート層用塗布液をバーコーターを用いて固形分塗布量が35 mg/m²になるように塗布した。120℃で10分加熱して、オーバーコート層を形成した。このようにして反射防止膜を作製した。

(反射防止膜の評価)

作製した反射防止膜について、実施例1と同様に評価を行った。結果を表1、表2に示す。

【0065】

[実施例2]

(二酸化チタン微粒子分散液の調製)

二酸化チタン微粒子 (TT0-55D、シェル材料；アルミナ／酸化ジルコニア (粒子全体の22重量%、石原産業(株)製) 30.0重量部、市販のアニオン性モノマー (PM-21、日本化薬(株)製) 4.5重量部、市販のカチオン性モノマー (DMAEA、(株)興人) 0.3重量部およびシクロヘキサン65.2重量部を、サンドグラインダーミルにより分散し、重量平均径54nmの二酸化チタン分散液を調製した。

【0066】

(中屈折率層用塗布液の調製)

上記の二酸化チタン分散液57.85gに、ジペンタエリスリトールヘキサーキリレート (DPHA、日本化薬(株)製) を16.86g、光重合開始剤 (イルガキュア907、チバガイギー社製) を0.910g、光増感剤 (カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製) を0.303g、メチルエチルケトンを230.0gおよびシクロヘキサンを500g添加して攪拌した。孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して中屈折率層用の塗布液を調製した。

【0067】

(高屈折率層用塗布液の調製)

上記の二酸化チタン分散液128.5gに、ジペンタエリスリトールヘキサーキリレート (DPHA、日本化薬(株)製) を3.57g、光重合開始剤 (イルガキュア907、チバガイギー社製) を0.519g、光増感剤 (カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製) を0.173g、メチルエチルケトンを230.0gおよびシクロヘキサンを460.0g添加して攪拌した。孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して高屈折率層用の塗布液を調製した。

【0068】

(反射防止膜の作製)

実施例1で作製したハードコート層の上に、上記の中屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。60℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、中屈折率層（屈折率1.70、膜厚70nm、TT0-55D、25体積%）を形成した。

中屈折率層の上に、上記の高屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。60℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、高屈折率層（屈折率1.95、膜厚50nm、TT0-55D、59体積%）を形成した。

【0069】

高屈折率層の上に、実施例1で調製した低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。60℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、低屈折率層（屈折率1.40、厚さ75nm）を形成した。

低屈折率層の上に、実施例1で調製したオーバーコート層用塗布液をバーコーターを用いて固形分塗布量が35mg/m²になるように塗布した。120℃で10分加熱して、オーバーコート層を形成した。このようにして反射防止膜を作製した。

(反射防止膜の評価)

作製した反射防止膜について、実施例1と同様に評価を行った。結果を表1、表2に示す。

【0070】

【実施例3】

コア／シェル構造の二酸化チタン微粒子（TT0-55A、シェル材料；アルミナ（粒子全体の5重量%）、石原産業（株）製）30.0重量部、市販のアニオン性モノマー（PM-21、日本化薬（株）製）4.5重量部、市販のカチオン性モノマー（DMAEA、（株）興人）0.3重量部およびシクロヘキサン65.2重量部を、サンドグラインダーミルにより分散し、重量平均径54nmの二酸化チタン分散液を調製した。

【0071】

(中屈折率層用塗布液の調製)

上記の二酸化チタン分散液47.52gに、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA、日本化薬(株)製)を18.39g、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)を0.931g、光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)を0.311g、メチルエチルケトンを230.0gおよびシクロヘキサンノンを500g添加して攪拌した。孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して中屈折率層用の塗布液を調製した。

【0072】

(高屈折率層用塗布液の調製)

上記の二酸化チタン分散液105.5gに、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA、日本化薬(株)製)を6.97g、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)を0.542g、光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)を0.181g、メチルエチルケトンを230.0gおよびシクロヘキサンノンを460.0g添加して攪拌した。孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して高屈折率層用の塗布液を調製した。

【0073】

(反射防止膜の作製)

実施例1で作製したハードコート層の上に、上記の中屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。60℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、中屈折率層(屈折率1.70、膜厚70nm、TT0-55A、20体積%)を形成した。

中屈折率層の上に、上記の高屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。60℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、高屈折率層(屈折率1.95、膜厚50nm、TT0-55A、49体積%)を形成した。

高屈折率層の上に、実施例1で調製した低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。60℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、低屈折率層(屈折率1.40、膜厚75nm)を形成した。

低屈折率層の上に、実施例1で調製したオーバーコート層用塗布液をバーコーターを用いて固形分塗布量が35mg/m²になるように塗布した。120℃で10分加熱して、オーバーコート層を形成した。このようにして反射防止膜を作

製した。

(反射防止膜の評価)

作製した反射防止膜について、実施例1と同様に評価を行った。結果を表1、表2に示す。

【0074】

[実施例4]

(オーバーコート層用塗布液の調製)

熱架橋性含フッ素ポリマー（JN-7214、固形分濃度6重量%、メチルイソブチルケトン溶液、JSR（株）製）50.0gに、メチルイソブチルケトンを110.6g、シクロヘキサンを39.4g添加して攪拌した。孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過してオーバーコート層用の塗布液を調製した。

【0075】

(反射防止膜の作製)

実施例1で作製した低屈折率層の上に、上記のオーバーコート層用塗布液をバーコーターを用いて固形分塗布量が35mg/m²になるように塗布した。120℃で10分加熱して、オーバーコート層を形成した。このようにして反射防止膜を作製した。

【0076】

(反射防止膜の評価)

作製した反射防止膜について、実施例1と同様に評価を行った。結果を表1、表2に示す。

【0077】

[実施例5]

(オーバーコート層用塗布液の調製)

重量平均分子量が20万である市販の含フッ素ポリマー（サイトップCTX-809A、旭硝子（株）製）3.0gに、市販のフッ素系溶剤（フロリナートFC77、住友3M（株）製）を197.0g添加して攪拌した。孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過してオーバーコート層用の塗布液を調製し

た。

【0078】

(反射防止膜の作製)

実施例1で作製した低屈折率層の上に、上記のオーバーコート層用塗布液をバーコーターを用いて固形分塗布量が 35 mg/m^2 になるように塗布した。120°Cで10分加熱して、オーバーコート層を形成した。このようにして反射防止膜を作製した。

(反射防止膜の評価)

作製した反射防止膜について、実施例1と同様に評価を行った。結果を表1、表2に示す。

【0079】

[実施例6]

(オーバーコート層用塗布液の調製)

紫外線架橋性含フッ素ポリマー(TN-011、固形分濃度6重量%、メチルイソブチルケトン溶液、JSR(株)製)50.0gに、メチルイソブチルケトンを110.6g、シクロヘキサンを39.4g添加して攪拌した。孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過してオーバーコート層用の塗布液を調製した。

【0080】

(反射防止膜の作製)

実施例1で作製した低屈折率層の上に、上記のオーバーコート層用塗布液をバーコーターを用いて固形分塗布量が 35 mg/m^2 になるように塗布した。60°Cで乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、オーバーコート層を形成した。このようにして反射防止膜を作製した。

(反射防止膜の評価)

作製した反射防止膜について、実施例1と同様に評価を行った。結果を表1、表2に示す。

【0081】

[実施例7]

(オーバーコート層用塗布液の調製)

含フッ素シランカップリング剤 (KP-801M、信越化学(株) 製) 1.0 g に、市販のフッ素系溶剤 (フロリナート FC77、住友3M(株) 製) を 330 g 添加して攪拌した。孔径 0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過してオーバーコート層用の塗布液を調製した。

【0082】

(反射防止膜の作製)

実施例 1 で作製した低屈折率層の上に、上記のオーバーコート層用塗布液をバーコーターを用いて固形分塗布量が 5 mg/m² になるように塗布した。120 °C で 30 分加熱して、オーバーコート層を形成した。このようにして反射防止膜を作製した。

(反射防止膜の評価)

作製した反射防止膜について、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 1、表 2 に示す。

【0083】

[実施例 8]

(低屈折率層用塗布液の調製)

熱架橋性含フッ素ポリマー (TN-O2OC、固形分濃度 6 重量%、メチルイソブチルケトン溶液、JSR(株) 製) を用いた。孔径 0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過してオーバーコート層用の塗布液を調製した。

【0084】

(反射防止膜の作製)

実施例 1 で作製した高屈折率層の上に、上記の低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。120 °C で 10 分加熱して、オーバーコート層 (屈折率 1.42、膜厚 97 nm) を形成した。このようにして反射防止膜を作製した。

(反射防止膜の評価)

作製した反射防止膜について、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 1、表 2 に示す。

【0085】

【比較例2】

(反射防止膜の作製)

比較例1で作製した高屈折率層の上に、実施例8で調製した低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。120℃で10分加熱して、オーバーコート層(屈折率1.42、膜厚97nm)を形成した。このようにして反射防止膜を作製した。

(反射防止膜の評価)

作製した反射防止膜について、実施例1と同様に評価を行った。結果を表1、表2に示す。

【0086】

【表1】

| | 自化試験 | ヘイス(%) | | 平均反射率(%) | | 鉛筆硬度 | スチールウルフ擦り耐性 前 | 後 |
|-------|------|--------|-----|----------|------|------|------------------|---|
| | | 前 | 後 | 前 | 後 | | | |
| 実施例 1 | A | 0.2 | 0.2 | 0.52 | 0.53 | 3H | 3H | A |
| 比較例 1 | C | 0.4 | 2.5 | 0.54 | 0.83 | 3H | H | A |
| 実施例 2 | A | 0.3 | 0.3 | 0.53 | 0.52 | 3H | 3H | A |
| 実施例 3 | B | 0.2 | 0.3 | 0.53 | 0.57 | 3H | 2H | A |
| 実施例 4 | A | 0.1 | 0.1 | 0.65 | 0.64 | 3H | 3H | A |
| 実施例 5 | A | 0.2 | 0.2 | 0.53 | 0.52 | 3H | 3H | A |
| 実施例 6 | A | 0.2 | 0.2 | 0.55 | 0.54 | 3H | 3H | A |
| 実施例 7 | A | 0.2 | 0.2 | 0.36 | 0.37 | 3H | 3H | B |
| 実施例 8 | A | 0.1 | 0.1 | 0.35 | 0.36 | 2H | 2H | B |
| 比較例 2 | C | 0.4 | 2.3 | 0.37 | 0.68 | 2H | H | C |

【表1】

【0087】

【表2】

| | 指紋拭き取り性 前 | 指紋拭き取り性 後 | マック拭き取り性 前 | マック拭き取り性 後 | 低屈折率層の 空隙率(体積%) | オーバーコート層材料の 空隙占有率(体積%) |
|------|--------------|--------------|---------------|---------------|--------------------|---------------------------|
| 実施例1 | A | A | A | A | 16.3 | 51.2 |
| 比較例1 | A | A | A | A | 16.2 | 51.3 |
| 実施例2 | A | A | A | A | 16.3 | 51.1 |
| 実施例3 | A | A | A | A | 16.5 | 50.9 |
| 実施例4 | A | A | A | A | 16.4 | 100 |
| 実施例5 | A | A | A | A | 16.3 | 49.6 |
| 実施例6 | A | A | A | A | 16.2 | 52.5 |
| 実施例7 | B | B | A | A | 16.1 | 14.0 |
| 実施例8 | A | A | A | A | 0 | - |
| 比較例2 | A | A | A | A | 0 | - |

【表2】

【0088】

【発明の効果】

本発明の反射防止膜は、塗布により簡単に製造することができ、大量生産に適している。また、屈折率が非常に高く、透明な高屈折率層を有する反射防止膜を提供できる。さらにまた、物理的強度（耐摩耗性など）と耐候性（耐光性、耐湿熱性）に優れた高屈折率層を有する反射防止膜を提供できる。

以上のような反射防止膜を用いることで、画像表示装置の画像表示面における光の反射を有效地に防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

反射防止膜の様々な層構成を示す断面模式図である。

【図2】

本発明の高屈折率層に用いる好ましい態様におけるコア／シェル構造を有する無機微粒子の断面模式図である。

【図3】

本発明の好ましい態様における高屈折率層の断面模式図である。

【図4】

本発明の好ましい態様における低屈折率層の断面模式図である。

【図5】

本発明の好ましい態様における低屈折率層とオーバーコート層の断面模式図である。

【図6】

反射防止膜を画像表示装置に適用する様々な態様を示す断面模式図である。

【符号の説明】

- 1 高屈折率層
- 2 低屈折率層
- 3 透明支持体
- 4 ハードコート層
- 5 中屈折率層
- 6 オーバーコート層
- 7 コア
- 8 シェル
- 9 シェル
- 1 1 高屈折率層内の無機微粒子
- 1 2 高屈折率層内のポリマー
- 2 1 低屈折率層内の無機微粒子
- 2 2 低屈折率層内のポリマー
- 2 3 低屈折率層内の空隙
- 6 1 オーバーコート層内の含フッ素微粒子

イ 粘着剤層

ロ-1 偏光板保護膜

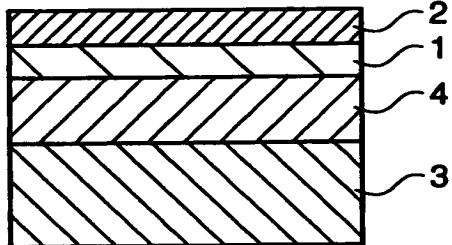
ロ-2 偏光板保護膜

ハ 偏光板

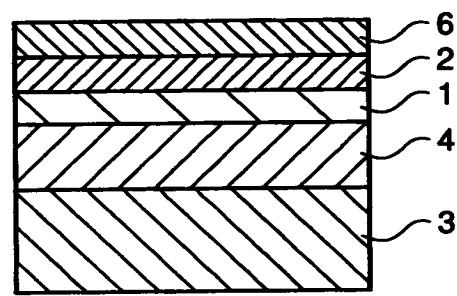
【書類名】 図面

【図1】

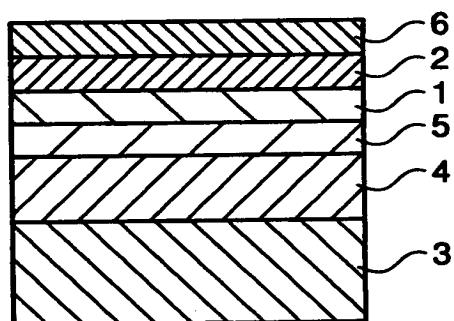
(a)



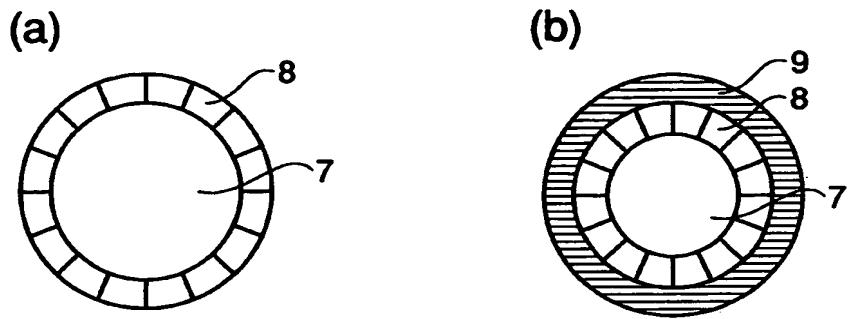
(b)



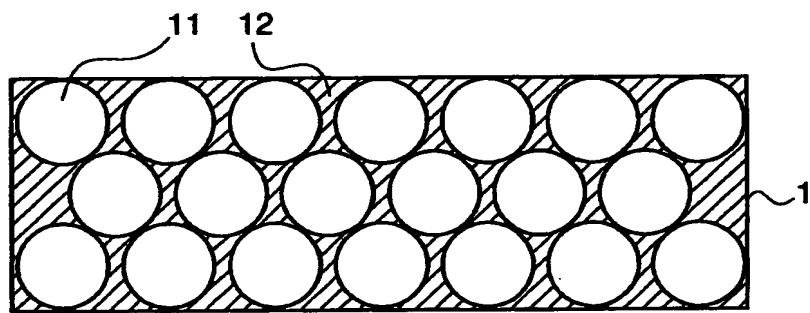
(c)



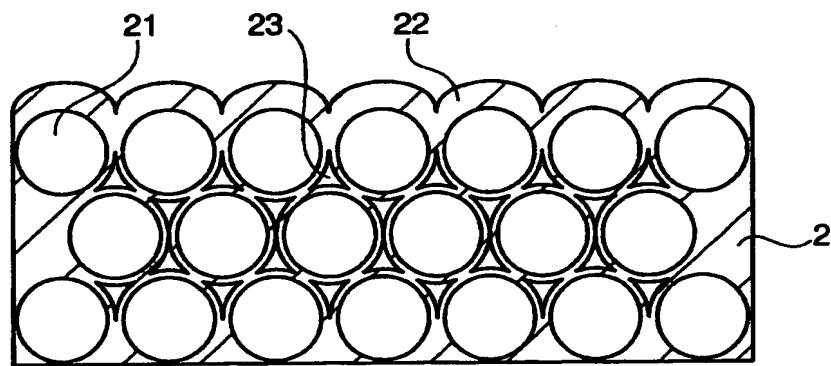
【図2】



【図3】

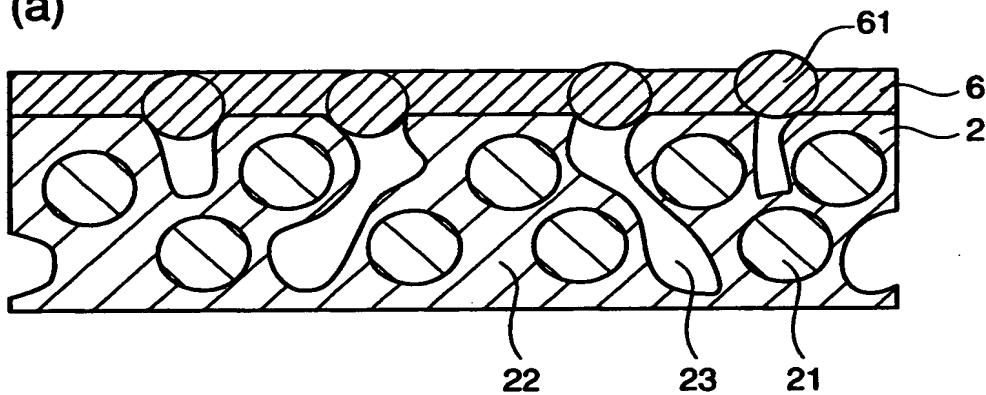


【図4】

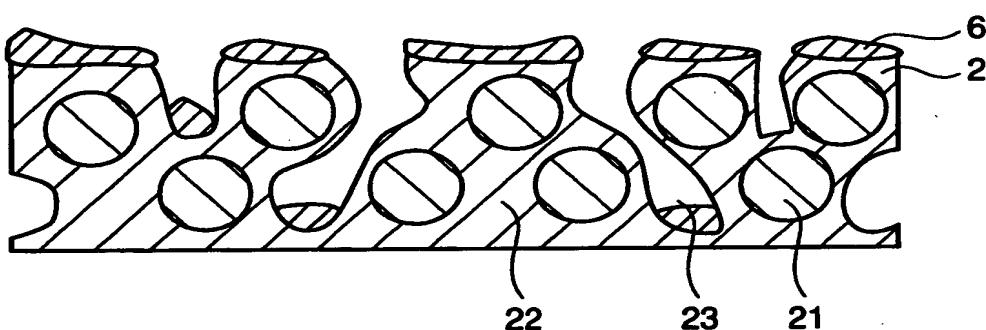


【図5】

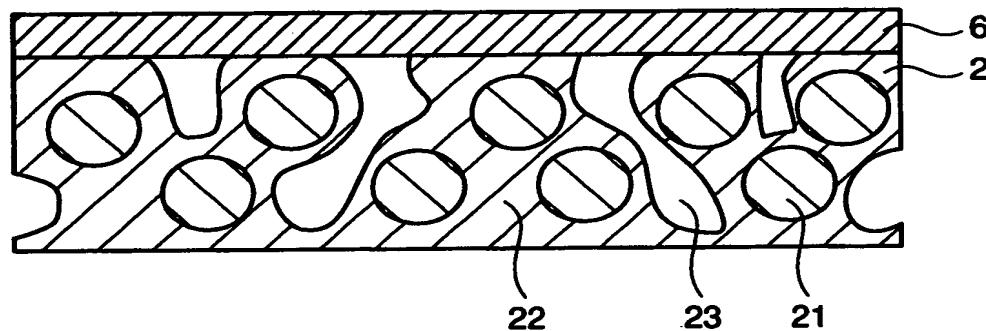
(a)



(b)

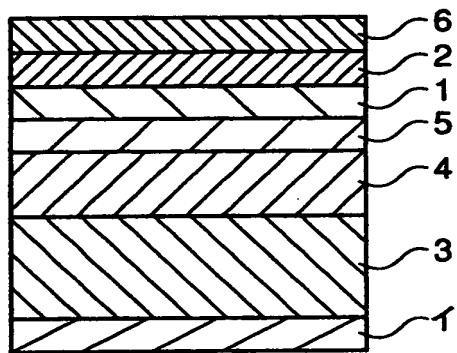


(c)

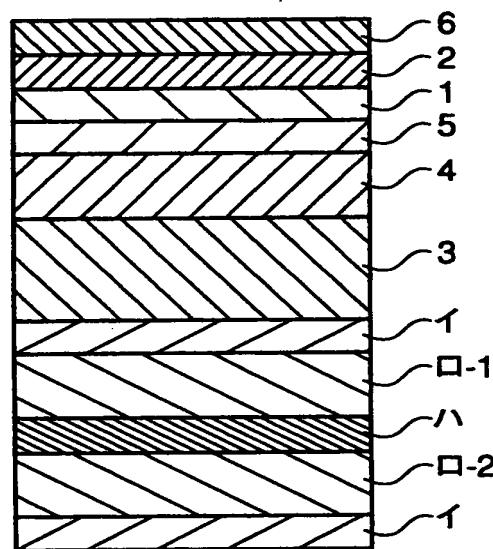


【図6】

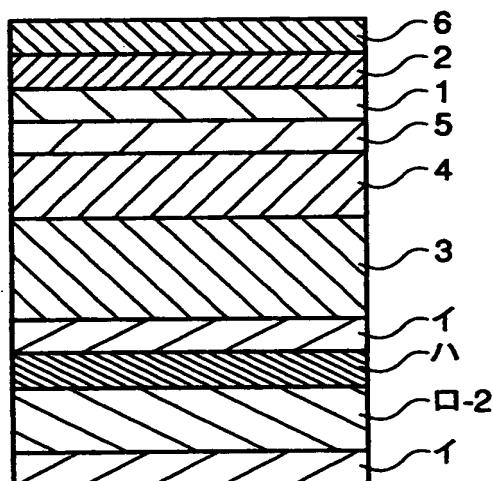
(a)



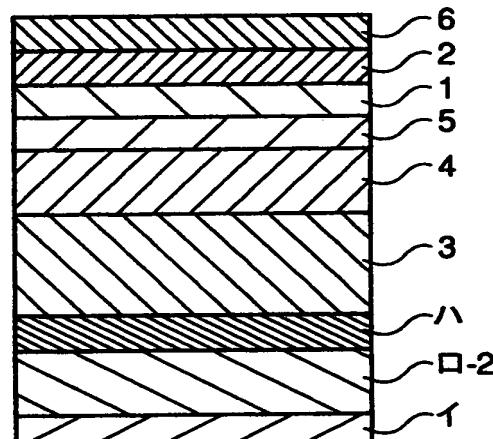
(b)



(c)



(d)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 屈折率が非常に高く透明で、物理的強度（耐摩耗性など）と耐候性（耐光性、耐温熱性）に優れた高屈折率層を有する、大量生産に適した反射防止膜およびこれを用いた適切な手段により反射が防止されている画像表示装置を提供することである。

【解決手段】 平均粒径1～200nmのコア／シェル構造を有する無機微粒子を5～65体積%、有機化合物から成るポリマーを35～95体積%含有し、屈折率が1.65～2.40である高屈折率層と屈折率が1.30～1.55である低屈折率層を積層してなる反射防止膜およびこれを用いた画像表示装置。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名 富士写真フィルム株式会社